

R1

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

C08L 9/08
C08K 3/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00134026.3

[43] 公开日 2002 年 7 月 10 日

[11] 公开号 CN 1357565A

[22] 申请日 2000.12.7 [21] 申请号 00134026.3

[71] 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 台湾省新竹县

[72] 发明人 郭文法 吴震裕

李茂松 李世阳

[74] 专利代理机构 隆天国际专利商标代理有限公司
代理人 杨淑媛 郑霞

BEST AVAILABLE COPY

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 11 页

[54] 发明名称 一种纳米高分子复合材料及其制法

[57] 摘要

本发明揭示一种纳米高分子复合材料和其制法,主要利用带正电性的 阴离子聚电解质 (Cationic Polyelectrolyte; CPE), 与带负电性的层状无机材料, 如粘土等, 及外围呈阴电性的高分子乳液粒子, 借由“共凝聚”简易的制备方式, 形成分散良好的层状无机材料/聚电解质/高分子纳米复合材料。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种纳米高分子复合材料, 其组成为:
 - (a) 60~99 重量%高分子基质;
 - 5 (b) 均匀分散于上述高分子基质中的 0.5~30 重量%的层状无机材料; 以及
 - (c) 与上述层状无机材料带相反电性而吸附在上述层状无机材料上的 0.5~30 重量%聚电解质。
2. 如权利要求 1 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的高分子基
10 质选自: 苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊间二烯橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、天然橡胶、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯及其混合物。
3. 如权利要求 2 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的高分子基质的原始状态为乳液。
- 15 4. 如权利要求 3 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的乳液为苯乙烯-丁二烯橡胶乳液及聚甲基丙烯酸酯乳液。
5. 如权利要求 1 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的层状无机材料选自粘土, 且其阳离子交换当量为 30~200meq/100g.
6. 如权利要求 5 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的粘土选自:
20 硅矾石类粘土、蛭石、管状高岭土、绢云母以及氟化云母。
7. 如权利要求 6 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的硅矾石类粘土选自: 蒙脱土、皂土、富铝蒙脱土、硅铁石、锂蒙脱石以及富镁蒙脱石。
8. 如权利要求 1 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的聚电解质
25 为阳离子聚电解质。

9. 如权利要求 8 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的阳离子聚电解质是选自: 聚氯化二丙烯基二甲基铵、聚乙烯基吡啶及其混合物。

10. 如权利要求 9 所述的纳米高分子复合材料, 其中所述的聚电解质的总电量摩尔数是该层状无机材料的 1 至 10 倍。

5 11. 一种纳米高分子复合材料的制造方法, 该方法包括下列步骤:

(a) 将层状无机材料水溶液与聚电解质水溶液混合得到一混合液, 该聚电解质带有与层状无机材料相反且过量的电性, 使聚电解质吸附在层状无机材料上; 以及

10 (b) 将 (a) 的混合液与一高分子基质乳液混合, 该高分子基质乳液带有与 (a) 的聚电解质相反的电性, 借由共凝聚方法形成层状无机材料/聚电解质/高分子纳米复合材料。

12. 如权利要求 11 所述的纳米高分子复合材料的制造方法, 其中所述的水溶液包括有机溶剂。

13. 如权利要求 11 所述的纳米高分子复合材料的制造方法, 其中所述的高分子基质乳液选自: 苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊间二烯橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、天然橡胶、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯乳液及其混合物。

14. 如权利要求 13 所述的纳米高分子复合材料的制造方法, 其中所述的高分子基质乳液为苯乙烯-丁二烯橡胶乳液及聚甲基丙烯酸酯乳液。

20 15. 如权利要求 11 所述的纳米高分子复合材料的制造方法, 其中所述的层状无机材料选自粘土, 且其阳离子交换当量为 30~200meq/100g。

16. 如权利要求 15 所述的纳米高分子复合材料的制造方法, 其中所述的粘土选自: 硅矾石类粘土、蛭石、管状高岭土、绢云母以及氟化云母。

25 17. 如权利要求 16 所述的纳米高分子复合材料的制造方法, 其中所述的矾石类粘土选自: 蒙脱土、皂土、富铝蒙脱土、硅铁石、锂蒙脱石以

及富镁蒙脱石。

18. 如权利要求 11 所述的纳米高分子复合材料的制造方法，其中所述的聚电解质为阳离子聚电解质。

19. 如权利要求 18 所述的纳米高分子复合材料的制造方法，其中所述的阳离子聚电解质选自：聚氯化二丙烯基二甲基铵、聚乙烯基吡啶及其混合物。

20. 如权利要求 19 所述的纳米高分子复合材料的制造方法，其中所述的聚电解质的总电量摩尔数是该层状无机材料的 1 至 10 倍。

说明书

一种纳米高分子复合材料及其制法

5 本发明涉及一种层状无机材料/聚电解质/高分子的纳米复合材料,以及此种纳米复合材料的制造方法。

纳米复合材料为分散相粒径介于 1nm 至 100nm 的复合材料,此种材料,特别是含有层状无机材料,如粘土的纳米复合材料,充分发挥分子层级的结构特性,如粒径小、长宽比、层状补强结构、离子键结等性质,及
10 低含量即具有高强度、高刚性、高耐热性、低吸水率、低透气率、可多次回收使用等高功能性质。纳米分散高分子/粘土复合材料的商业化产品,目前仅有日本宇部兴业(Ube)公司添加高纯度天然粘土的纳米尼龙 6 复合材料,应用于汽车零件及工程塑料掺配料(1996 年)。国外商业化应用评估情状为:日本丰田中央研究所的纳米聚丙烯酸酯类涂料及纳米橡胶;
15 美国 Allied-signal 公司的尼龙 6 纳米分散掺混制程开发;日本昭和电工公司的纳米尼龙 66 工程塑料;美国 Nanocor 公司的纳米 PET 复合材料应用于热充填瓶及工程塑料。在研究开发阶段则有:日本三菱化学公司的纳米金烯触媒载体及工程塑料纳米分散掺混制程开发;美国 GE Plastics 公司的工程塑料纳米分散掺混制程开发;及高分子纳米复合材
20 料的阻燃性质的开发应用,此领域的发展情况正引起全球各大塑料公司的注目。

一般纳米复合材料的制造方法大约可分成三类:(1)单体插层聚合法(In-Situ Polymerization);(2)捏合分散法(Kneading);及(3)共凝聚沉淀法。目前商业化成功的实例,尼龙 6 纳米复合材料即使用单体
25 插层聚合法,但此法制程复杂,且并非所有的高分子皆适用;此外,第二

类捏合分散法虽然简便，但须有复杂昂贵的捏合分散设备，且技术层次高，至今尚未有成功的实例。共凝聚沉淀法所需设备简单，且不必改变原来的制程，但大多数的研究，如 *Applied Clay Science* 第 15 卷(1999)，第 1-9 页，等，皆揭示共凝聚沉淀法很难避免层状无机物自身的再凝聚。

5 此法若以苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR; Styrene-Butadiene Rubber) 为例，依据中国大陆北京化工大学的研究人员张立群等发表于《特种橡胶制品》，第 19 卷，第 2 期，第 6-9 页，1997 的资料，显示目前的制备方式有二种：

10 (1) 乳液法：将粘土在强烈搅拌下分散于水中，加入橡胶乳液和抗氧化剂共同混合均匀，用稀盐酸凝结、水洗、烘干，得到粘土/SBR 纳米复合材料。其粘土的层间距离从纯粘土的 0.98nm 扩展至 1.46nm，显示高分子可能单层嵌入到粘土层间，形成插层分散 (intercalated) 的纳米复合材料；

15 (2) 溶液法：将粘土经有机化改质成有机性粘土，在强烈搅拌下分散于甲苯中，加入橡胶甲苯溶液，强烈搅拌均匀、干燥或沉淀，得到粘土/SBR 纳米复合材料。粘土的层间距离从纯粘土的 0.98nm 经有机化改质后扩展至 1.90nm，而经溶解、干燥或沉淀的复合复材，粘土层间距离可从 1.90nm 再扩展至 4.16nm，显示可能有多层高分子嵌入到粘土层间，形成插层分散的纳米复合材料。但此法使用大量甲苯溶剂，增加成本及易造成
20 环保问题。

由前面所述，可看出共凝聚沉淀法最大的缺陷在于如何简单有效的防止层状无机物自身的再凝聚，本发明即针对此点，运用多电荷聚电解质来防止层状无机物自身的再凝聚，同时亦可作为层状无机物与高分子乳液间的共凝聚物。

25 本发明的首要目的在于提供一种含有聚电解质的纳米高分子复合材

料；

本发明的另一目的在于提供一种“共凝聚”的简易制造方法，用以制造纳米高分子复合材料；

5 本发明的再一目的在于提供一种在水相中，或者加入少许有机溶剂，即可得到纳米高分子复合材料的制造方法；

本发明的再一目的在于提供一种层状无机材料/聚电解质/高分子的纳米复合材料及其制法，其中聚电解质具有与层状无机物及高分子乳液皆相反的电性。

10 为达上述目的，本发明是于层状无机材料，如粘土的水溶液，与高分子乳液凝聚过程中，引入与粘土相反电性的聚电解质（Polyelectrolyte），借由粘土在水中完全分散状态下先与聚电解质结合，再利用粘土/聚电解质复合体的多余电性，与带相反电性的高分子乳液粒子结合，经由“共凝聚”方法，形成分散良好的层状无机材料/聚电解质/高分子的纳米复合材料。

15 本发明涉及一种纳米高分子复合材料的制造方法，该方法包括下列步骤：（a）将层状无机材料水溶液与聚电解质水溶液混合得到一混合液，该聚电解质带有与层状无机材料相反且过量的电性，使聚电解质吸附在层状无机材料上；以及（b）将（a）的混合液与高分子基质乳液混合，该高分子基质乳液带有与（a）的聚电解质相反的电性，借由共凝聚形成层
20 状无机物/聚电解质/高分子纳米复合材料。其中所述的无机材料包括粘土；所述的水溶液包括有机溶剂。

本发明涉及一种纳米高分子复合材料，其组成为：（a）高分子基质；（b）分散于上述高分子基质中的层状无机材料；以及（c）与上述层状无机材料带相反电性而吸附在上述层状无机材料上的聚电解质。

25 与现有技术相比，本发明的优点如下：

(1). 相对于前述的乳液法, 本发明引入聚电解质, 借由聚电解质具有与粘土及高分子乳液皆相反的电性可使三者结合, 以“共凝聚”简易的制造方法, 即可形成层状无机材料/聚电解质/高分子的纳米复合材料, 不必增加设备投资及混练配料的成本。

5 (2). 相对于前述的溶液法, 本发明可避免使用大量有机溶剂, 减少设备投资、混练配料成本及防止环保问题的产生。

以下借由本发明的附图可详细说明本发明。

图 1 为粘土/SBR 直接混合物的 X-光分析图谱。其中: (a) CCS-110 粘土/SBR=25%, (B) CCS-111 粘土/SBR=12.8%, (c) CCS-112 粘土/SBR=6.4%, (d) CCS-113 粘土/SBR=2.7%, (e) CCS-114 粘土/SBR=1.7%,
10 (f) CCS-115 粘土/SBR=1.0%, (g) CCS-116 粘土/SBR=0.7%;

图 2 为纯粘土/聚电解质复合体的 X-光分析图谱。其中: (a) 纯粘土 (Kunipia F), (b) CCH-01 (粘土/聚电解质);

图 3 为粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 5, (a) CCS-95 粘土/SBR=1.7%, (b) CCS-94 粘土/SBR=2.4%, (c) CCS-93 粘土/SBR=5.1%;

图 4 为粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 7, (a) CCS-106 粘土/SBR=1.0%, (b) CCS-105 粘土/SBR=1.6%, (c) CCS-104 粘土/SBR=2.3%, (d) CCS-103 粘土/SBR=4.8%;

20 图 5 为粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 5, (a) CCS-92 粘土/SBR=10.2%, (b) CCS-91 粘土/SBR=17.0%, (c) CCS-90 粘土/SBR=34.0%;

图 6 为粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 7, (a) CCS-102 粘土/SBR=9.7%; (b) CCS-101 粘土/SBR=16.2%, (c) CCS-100 粘土/SBR=32.3%;

图 7 为粘土/聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 直接混合物的 X-光分析图谱。其中: (a) CCM-30 粘土/PMMA=23.1%, (b) CCM-31 粘土/PMMA=11.5%, (c) CCM-32 粘土/PMMA=5.8%, (d) CCM-33 粘土/PMMA=2.5%, (e) CCM-34 粘土/PMMA=1.5%, (f) CCM-35 粘土/PMMA=0.9%, (g) CCM-36 粘土/PMMA=0.6%;

图 8 为粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 5, (a) CCM-26 粘土/PMMA=0.9%, (b) CCM-25 粘土/PMMA=1.5%, (c) CCM-24 粘土/PMMA=2.2%;

图 9 粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 7, (a) CCM-46 粘土/PMMA=0.9%, (b) CCM-45 粘土/PMMA=1.5%, (c) CCM-44 粘土/PMMA=2.0%;

图 10 为粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 5, (a) CCM-22 粘土/PMMA=9.2%, (b) CCM-21 粘土/PMMA=15.4%, (c) CCM-20 粘土/PMMA=30.8%; 以及

图 11 为粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的 X-光分析图谱。其中: CPE/粘土的总电量比为 7, (a) CCM-42 粘土/PMMA=8.8%, (b) CCM-41 粘土/PMMA=14.6%, (c) CCM-40 粘土/PMMA=29.2%。

层状无机材料 (以下以粘土为代表物, 但并不以此为限) 的水溶液与高分子乳液混合凝聚时, 由于高分子乳滴与粘土都带负电性, 二者无法结合共凝聚, 因此本发明引入一相反电性的聚电解质, 例如阳离子聚电解质 (CPE), 借由粘土在水中完全分散状态下先与聚电解质结合, 其中阳离子聚电解质的带电量远大于粘土的阳离子交换当量, 因此粘土/阳离子聚电解质的复合体 (Complex) 带有多余正电性。再利用复合体的多余电性, 与带相反电性的高分子乳液粒子结合, 经由“共凝聚”方法, 形成分散良好的粘土/聚电解质/高分子的纳米复合材料。

本发明所使用的粘土材料较佳为在水中带负电性的层状硅酸盐，其阳离子交换当量较佳为 30-200meq/100g。适用于本发明的粘土选自：硅矾石类粘土 (smectite clay)，蛭石 (vermiculite)，管状高岭土 (halloysite)，绢云母 (sericite)、氟化云母 (fluoro-mica) 等。

5 其中硅矾石类粘土选自：蒙脱土 (montmorillonite)、皂土 (saponite)、富铝蒙脱土 (beidellite)、硅铁石 (nontronite)、锂蒙脱石 (hectorite)、富镁蒙脱石 (stevensite) 等。所述氟化云母可由人工合成，例如可由 90-65wt% 的滑石与 10-35wt% 的氟化硅、氟化钠及氟化锂的其中至少一种，混合加热制备而成。

10 聚电解质为一带有多个相同电性的官能团的高分子，本发明所用的聚电解质较佳为阳离子聚电解质，此聚电解质通常含有相对的负电性如卤离子、醋酸离子、过氯酸离子 (perchlorate) 等以中和电性。适用于本发明的阳离子聚电解质选自：聚氯化二丙烯基二甲基铵 (poly(diallyl dimethylammonium chloride))、聚乙烯基吡啶 (poly(4-vinyl
15 pyridine)) 等，及其混合物。

在本发明所使用的高分子乳液，其中乳化粒子的外围呈阴电性，因此本发明借由阳离子聚电解质/粘土复合体多余的正电性，与高分子乳液粒子，两者间的库伦作用力产生共凝聚。适用于本发明的高分子基质选自：苯乙烯-丁二烯橡胶、异戊间二烯橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、天然橡胶等。除此之外，本发明亦可选自其他高分子基质，例如：聚
20 氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)、聚氨基甲酸酯 (PU) 等，以及上述物质的混合物。其中所述的高分子基质的原始状态为乳液。

在本发明的制备方法中，首先将粘土与聚电解质在“非凝聚状态下”
25 结合，使聚电解质吸附在粘土上。其方法为：可先将粘土完全分散在水中，

再将粘土水溶液缓慢加入搅拌的聚电解质水溶液中，以降低凝聚的产生。依照本发明，聚电解质的总电量摩尔数 (Total electric charge) 最好是粘土的 1 至 10 倍。之后，将上述粘土/聚电解质混合水溶液加入到高分子乳液中，经充分搅拌后加以离心过滤，经水洗及干燥即可得到粘土/聚电解质/高分子的纳米复合材料。

根据上述方法所制得的纳米高分子复合材料，其组成为：(a) 60-99 重量%高分子基质；(b) 均匀分散于上述高分子基质中的 0.5-30 重量%层状无机材料，以及 (c) 与上述粘土带相反电性而吸附在上述粘土上的 0.5-30 重量%聚电解质。其中所述聚电解质为阳离子聚电解质，所述无机材料选自粘土，且其阳离子交换当量为 30-200meq/100g。层状粘土在复合材料中的层距至少大于 2.0nm，较佳为大于 4.0nm，或完全脱层分散 (Exfoliation)。

为使本发明的上述和其他目的、特征和优点能更明显易懂，下文特举出较佳实施例，详细说明如下：

15 在本发明的实施例及比较例中使用下列试验原料：

A. 阳离子聚电解质 (Cationic Polyelectrolyte; CPE)：

聚氯化二丙烯基二甲基铵 (poly(diallyl dimethylammonium chloride)) 20wt%，分子量：100,000-200,000，单位：(H₂C=CH-CH₂)₂N(CH₃)₂Cl，单体分子量：161.68；

20 B. 粘土：

Kunipia F 蒙脱土

离子交换当量 CEC=115meq/100g

表面积 A=750m²/g (BET 表面积)

C. SBR 乳液：

25 粒径：约 68nm

ζ 电位: -31 毫伏特带负电, 固含量约 23.5wt%;

D. 聚甲基丙烯酸酯 (PMMA) 乳液: 长春树脂;
固含量约 65wt%;

E. 氯化钙 (CaCl_2) 水溶液, 浓度为 2.0wt%。

5 比较例 1: 粘土/SBR 直接混合物的制备

取未经处理的粘土 (kunipia F) 加入水中, 调配成浓度为 0.5wt% 均匀分散的粘土水溶液 A, 另外将 SBR 乳液加水调配成固含量为 2.35wt% 的乳液 B, 将不同量的粘土水溶液 A, 倒入于定量的 SBR 乳液 B 中, 搅拌混合, 形成均匀乳液, 再滴入氯化钙水溶液使乳液析出沉淀, 经离心机分离水洗干燥, 即可获得粘土含量不同的粘土/SBR 混合物, 其组成列于表 1。由 X-光分析图谱 (图 1) 显示: 不论粘土含量多少, 在 2θ 角度约 5.5° 处有一明显吸收峰呈现, 随着粘土含量增加, 吸收峰强度明显增强 (CCS-110 至 CCS-116), 依此推算其粘土的层间距离约为 1.6nm。然而, 纯粘土的 X-光图谱 (图 2) 显示在 2θ 角度约 7.0° 处有一吸收峰 (层间距离推算约为 1.2nm), 两者相比较, 显示在此粘土/SBR 直接混合物中的粘土, 其层间距离并未被明显撑开。

表 1. 比较例 1 的粘土/SBR 直接混合物的组成及 X-光分析结果

样品		CCS-100	CCS-111	CCS-112	CCS-113	CCS-114	CCS-115	CCS-116
粘土 /H ₂ O ⁽¹⁾	g	60	30	15	8	5	3	2
粘土重量	g	0.3	0.15	0.075	0.032	0.02	0.012	0.008
SBR Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50	50
SBR 重量	g	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175
CaCl ₂ ⁽³⁾	ml	15	10	6	6	6	6	10
共凝聚物 重量	g	1.3	1.16	1.03	1.1	1.08	1.1	1.06
收率	%	88.14%	87.55%	82.40%	91.14%	90.38%	92.67%	89.60%
粘土/SBR 添加量 ⁽⁴⁾	%	25.5	12.8	6.4	2.7	1.7	1.0	0.7
X-光分析 图								
波峰角度 (2 θ)	度	5.40	5.50	5.40	5.40	5.50	5.40	5.50
层距(d- spacing)	(Å)	16.35	16.05	16.35	16.35	16.05	16.35	16.05
波峰强度	(kcps)	26.62	15.42	10.24	4.60	2.19	1.49	0.24

注:

1. 粘土/H₂O 溶液是将纯粘土 (kunipia F) 加入水中, 调配成浓度为
5 0.5wt%均匀分散的粘土水溶液;

2. SBR 乳液是将高浓度的 SBR 乳液加水调配成固含量为 2.35wt%的乳
液;

3. CaCl₂ 溶液为浓度为 2.0wt%的水溶液;

4. 粘土/SBR 添加量是粘土重量对 SBR 重量的比值。

10 实施例 1: 粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的制备

(a) 粘土/聚电解质水溶液的配制

配制粘土的水溶液 A，取 5g 粘土 (Kunipia F) 均匀分散于 1000g 的水中；另外将阳离子聚电解质 (CPE) 调配成约 2wt% 浓度的聚电解质水溶液 B。将定量的粘土水溶液 A 加入聚电解质水溶液 B 中，配制成粘土/聚电解质水溶液 C，其中聚电解质总电量摩尔数为粘土总电量摩尔数（即离子交换当量）的 5 倍或 7 倍。取部分的溶液 C 经离心机离心过滤干燥后，以 X-光分析估计粘土的层间距离，显示以 CPE 处理粘土后，粘土的层间距离从纯粘土 1.22nm 扩展至 2.10nm（图 2），以此可证明阳离子聚电解质插层嵌入到粘土层间。

(b) 粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的制备

10 将上述 (a) 的粘土/聚电解质水溶液 C，依表 2、3 所示各组成的预定添加量，倒入搅拌中的 SBR 乳液，形成均匀状乳液，经高速离心机离心分离、水洗、干燥即可获得粘土含量不同的纳米复合材料。

X-光的分析图谱（图 3、图 4）所示：当粘土含量低时（<10wt%，如表 2 的样品 CCS-95、CCS-94、CCS-93；表 3 的 CCS-103、CCS-104、CCS-106），X-光的 2 θ 角在 2 至 10 度间无明显的吸收峰呈现，显示大部分的粘土层几乎已被完全撑开，均匀分散于 SBR 基材中，由此可证明聚电解质的存在，确实可增进粘土在 SBR 中的分散；当粘土含量增加时（表 2 的 CCS-92、CCS-91、CCS-90；表 3 的 CCS-102、CCS-101、CCS-100），X-光分析图谱（图 5、图 6）显示：2 θ 角约在 4.0 至 4.3 处（图 5），或 3.2 至 3.9 处（图 6）尚有微弱的吸收峰呈现，随着粘土含量增加，此吸收峰强度亦明显增强，但与比较例 1 相比，此吸收峰位置前移，比较例 1 的粘土/SBR 直接混合物的波峰出现在 5.5 附近，而本实施例则在 3.2-4.3 间，显示粘土的层间距离在本实施例中仍大于比较例 1，且两者在相近的粘土含量时，本实施例的波峰强度明显的相对微弱，故此吸收峰在本实施例仅表示 25 尚有一小部分粘土的层间是被插层分散开。比较图 5 与图 6，前者的聚电

解质总电量摩尔数为粘土总电量摩尔数的 5 倍,而后者为 7 倍,但后者(图 6)的吸收峰较不明显,此结果再度显现聚电解质增进粘土在 SBR 中分散的效果。

表 2、粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的组成及分析

5

(CPE/粘土总电量比为 5)

样品		CCS-90	CCS-91	CCS-92	CCS-93	CCS-94	CCS-95
CCH-01(1/5) ⁽¹⁾	g	100	50	30	15	7	5
粘土重量	g	0.4	0.2	0.12	0.06	0.028	0.02
CPE 重量	g	0.37	0.185	0.111	0.0555	0.0259	0.0185
SBR Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50
SBR 重量	g	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175
共凝聚物重量	g	1.42	0.99	0.96	1.12	0.9	1
收率	%	73.0%	63.5%	68.3%	86.8%	73.2%	82.4%
粘土/SBR 添加量 ⁽³⁾	%	34.04	17.02	10.21	5.11	2.38	1.70
X-光分析图							
波峰角度 (2 θ)	度	4.00	4.00	4.30	-	-	-
层距(d-spacing)	(Å)	22.07	22.07	20.53	-	-	-
波峰强度	(kcps)	2.39	1.73	0.93	-	-	-

注:

1. CCH-01(1/5)溶液是将浓度为 0.5wt%均匀分散的粘土水溶液,倒入浓度为 2.0wt%的 CPE 水溶液中所调配的溶液,即实施例 1 中的溶液 C,其中粘土浓度为 0.40wt%, CPE 浓度为 0.37wt%;

10 2. SBR 乳液是将高浓度的 SBR 乳液加水调配成固含量为 2.35wt%的乳液;

3. 粘土/SBR 添加量是粘土重量对 SBR 重量的比值。

表 3、粘土/聚电解质/SBR 纳米复合材料的组成及分析

(CPE/粘土总电量比为 7)

样品		CCS-100	CCS-101	CCS-102	CCS-103	CCS-104	CCS-105	CCS-106
CCH-02(1/7) ⁽¹⁾	g	100	50	30	15	7	5	3
粘土重量	g	0.38	0.19	0.114	0.057	0.0266	0.019	0.0114
CPE 重量	g	0.49	0.245	0.147	0.0735	0.0343	0.0245	0.0147
SBR Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50	50
SBR 重量	g	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175	1.175
共凝聚物重量	g	1.36	1.09	0.86	0.84	0.87	0.9	1.01
收率	%	66.5%	67.7%	59.9%	64.3%	70.4%	73.9%	84.1%
粘土/SBR 添加量 ⁽³⁾	%	32.34	16.17	9.70	4.85	2.26	1.62	0.97
X-光分析图								
波峰角度 (2 θ)	度	3.90	3.20	4.10	-	-	-	-
层距(d-spacing)	(Å)	22.63	27.58	21.53	-	-	-	-
波峰强度 (kcps)		0.95	1.08	0.43	-	-	-	-

注:

1. CCH-02 (1/7) 溶液是将浓度为 0.5wt% 均匀分散的粘土水溶液, 倒入浓度为 2.0wt% 的 CPE 水溶液中所调配的溶液, 即实施例 1 中的溶液 C, 其中粘土浓度为 0.38wt%, CPE 浓度为 0.49wt%;

2. SBR 乳液是将高浓度的 SBR 乳液加水调配成固含量为 2.35wt% 的乳液;

3. 粘土/SBR 添加量是粘土重量对 SBR 重量的比值。

10 比较例 2: 粘土/聚甲基丙烯酸酯直接混合物的制备

取未经处理的粘土加入水中, 调配成浓度为 0.5wt% 均匀分散的粘土

水溶液 A, 另外将取聚甲基丙烯酸酯乳液加水调配成固含量浓度为 2.6wt% 的乳液 B, 将不同量粘土水溶液 A 倒入定量的聚甲基丙烯酸酯乳液 B 中, 搅拌混合, 形成均匀状乳液, 再滴入氯化钙水溶液将乳液沉淀析出, 经离心分离干燥即可获得粘土含量不同的粘土/聚甲基丙烯酸酯的直接混合物, 其组成列于表 4, 而其 X-光分析图谱 (图 7) 显示: 不论粘土含量多少, 在 2θ 角度约在 6.6 至 7.2 处有一明显吸收峰呈现, 推算其粘土的层间距离约为 1.2nm, 随着粘土含量增加, 此吸收峰强度更为明显 (CCM-30 至 CCM-36); 与纯粘土的 X-光分析图谱比较 (图 2), 纯粘土在 2θ 角度约 7.0 处出现吸收峰 (层间距离约 1.2nm), 显示在粘土/聚甲基丙烯酸酯的直接混合物中, 大部分的粘土层并未被明显撑开。

表 4、比较例 2 的粘土/PMMA 直接混合物的组成及其 X-光分析结果

样品		CCM-30	CCM-31	CCM-32	CCM-33	CCM-34	CCM-35	CCM-36
粘土/H ₂ O ⁽¹⁾	g	60	30	15	8	5	3	2
粘土重量	g	0.3	0.15	0.075	0.032	0.02	0.012	0.008
PMMA Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50	50
PMMA 重量	g	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300
CaCl ₂ ⁽³⁾	ml	15	15	15	11	11	10	10
共凝聚物重量	g	1.09	1.07	1.09	0.41	0.98	0.93	0.9
收率	%	68.13%	73.79%	79.27%	30.78%	74.24%	70.88%	68.81%
粘土/PMMA 添加量 ⁽⁴⁾	%	23.08	11.54	5.77	2.46	1.54	0.92	0.62
X-光分析图								
波峰角度 (2θ)	度	7.20	7.10	7.10	7.10	6.90	6.60	6.60
层距 (d-spacing)	(Å)	12.27	12.44	12.44	12.44	12.80	13.38	13.38
波峰强度	(kcps)	16.09	25.82	14.69	6.52	4.64	1.67	2.15

注:

1. 粘土/H₂O 溶液是将纯粘土 (kunipia F) 加入水中, 调配成浓度为

0.5wt%均匀分散的粘土水溶液;

2. PMMA 乳液是将高浓度的 PMMA 乳液加水调配成固含量为 2.60wt%的乳液;

3. CaCl_2 溶液为浓度为 2.0wt%的水溶液;

5 4. 粘土/SBR 添加量是粘土重量对 SBR 重量的比值。

实施例 2: 粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的制备

制备的步骤如实施例 1 所述, 取表 5、6 所示的预定添加的粘土/聚电解质水溶液, 加入定量的 PMMA 乳液中, 搅拌混合, 形成均匀状乳液, 经
10 高速离心分离、水洗、干燥即可获得粘土含量不同的纳米粘土/PMMA 复合材料。

X 光的分析图谱: 图 8、9 显示: 当粘土含量低时 ($<10\text{wt}\%$, 如表 5 的样品 CCM-24、CCM-25、CCM-26; 表 6 的 CCM-44、CCM-45、CCM-46), X-光的 2θ 角在 2 至 10 度间无明显的吸收峰呈现, 显示大部分的粘土层几乎
15 已被完全撑开, 均匀分散于 PMMA 基材中, 由此可证明聚电解质的存在, 确实可增进粘土在 PMMA 中的分散; 当粘土含量增加时 (表 5 的 CCM-22、CCM-21、CCM-20; 表 6 的 CCM-42、CCM-41、CCM-40), X-光分析图谱 (图 10、11) 显示: 2θ 角约在 4.0 至 4.3 处 (图 10), 或 3.2 至 3.9 处 (图 11) 尚有微弱的吸收峰呈现, 随着粘土含量增加, 此吸收峰强度亦明显增强, 但
20 与比较例 2 相比, 此吸峰位置前移, 比较例 2 的粘土/PMMA 直接混合物的波峰出现在 6.6 至 7.2 处, 而本实施例则在 3.2~4.3 之间, 显示粘土的层间距离在本实施例中仍大于比较例 2, 且两者在相近的粘土含量时, 本实施例的波峰强度明显的相对微弱, 故此吸收峰在本实施例中仅表示尚有一小部分粘土的层间是被插层分散开。比较图 10 与图 11, 前者的聚电解质总电量
25 摩尔数为粘土总电量摩尔数的 5 倍, 而后者为 7 倍, 但后者图 11 的吸收峰较

不明显, 此结果再度显现聚电解质增进粘土在 PMMA 中分散的效果。

表 5、粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的组成及分析

(CPE/粘土总电量比为 5)

样品		CCM-20	CCM-21	CCM-22	CCM-24	CCM-25	CCM-26
CCH-01 (1/5) ⁽¹⁾	g	100	50	30	7	5	3
粘土重量	g	0.4	0.2	0.12	0.028	0.02	0.012
CPE 重量	g	0.37	0.185	0.111	0.0259	0.0185	0.0111
PMMA Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50
PMMA 重量	g	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300
共凝聚物重量	g	1.3	1.59	1.02	0.8	0.58	0.86
收率	%	62.80%	94.36%	66.62%	59.09%	43.33%	65.00%
粘土/PMMA 添加量 ⁽³⁾	%	30.77	15.38	9.23	2.15	1.54	0.92
X-光分析图							
波峰角度 2θ	度	4.10	4.20	3.50	~	~	~
层距 (d-spacing)	(Å)	21.53	21.02	25.22	~	~	~
波峰强度	(kcps)	3.29	3.50	1.42	~	~	~

注、：

- 5 1. CCH-01 (1/5) 溶液是将浓度为 0.5wt% 均匀分散的粘土水溶液，倒入浓度为 2.0wt% 的 CPE 水溶液中所调配的溶液，其中粘土浓度为 0.40wt%，CPE 浓度为 0.37wt%，CPE/粘土总电量比为 5；
2. PMMA 乳液是将高浓度的 PMMA 乳液加水调配成固含量为 2.60wt% 的乳液；
- 10 3. 粘土/PMMA 添加量是粘土重量对 PMMA 重量的比值。

表 6、粘土/聚电解质/PMMA 纳米复合材料的组成及分析

(CPE/粘土总电量比为 7)

样品		CCM-40	CCM-41	CCM-42	CCM-44	CCM-45	CCM-46
CCH-02 (1/7) ⁽¹⁾	g	100	50	30	7	5	3
粘土重量	g	0.38	0.19	0.114	0.0266	0.019	0.014
CPE 重量	g	0.49	0.245	0.147	0.0343	0.0245	0.0147
PMMA Latex ⁽²⁾	g	50	50	50	50	50	50
PMMA 重量	g	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300	1.300
共凝聚物重量	g	1.71	1.52	0.92	0.92	0.78	0.5
收率	%	78.80%	87.61%	58.94%	67.60%	58.06%	37.70%
粘土/PMMA 添加量 ⁽³⁾	%	29.23	14.62	8.77	2.05	1.46	0.88
X-光分析图							
波峰角度 2 θ	度	3.60	4.00	3.80	~	~	~
层距(d-spacing)	(Å)	24.52	22.07	23.23	~		
波峰强度	(kcps)	0.65	1.28	1.81	~		

注：1. CCH-02 (1/7) 溶液是将浓度为 0.5wt% 均匀分散的粘土水溶液，倒入浓度为 2.0wt% 的 CPE 水溶液中所调配的溶液，其中粘土浓度为 0.38wt%，CPE 浓度为 0.49wt%，CPE/粘土总电量比为 7。

2. PMMA 乳液是将高浓度的 PMMA 乳液加水调配成固含量为 2.60wt% 的乳液。

3. 粘土/PMMA 添加量是粘土重量对 PMMA 重量的比值。

10 对照以上的比较例和实施例，显然可见借由本发明所揭示的创意，借助聚电解质 (CPE) 的功效，以“共凝集”简易制备方法，即可制备粘土均匀分散的纳米复合材料。虽然本发明已由前述实施例揭露如上，然其并非用以限定本发明，任何本领域熟练的技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，所作出的各种更动与润饰，均应属于本发明的范围之内。

15 内。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.